

Warszawa, 20 kwietnia 1935 r.

URZĄD PATENTOWY



C07c 53/062



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 21229.

Kl. 12 o, 11.

Rudolph Koepf & Co. Chemische Fabrik A. G.
(Oestrich, Rheingau, Niemcy).

Sposób wytwarzania mrówczanu potasowego.

Zgłoszono 10 listopada 1933 r.

Udzielono 20 marca 1935 r.

Pierwszeństwo: 14 listopada 1932 r. dla zastr. 2, 3; 15 czerwca 1933 r. dla zastr. I (Niemcy).

Znana przemiana mrówczanu wapniowego w mrówczan sodowy w wodnym roztworze przy pomocy siarczanu sodowego przebiega stosunkowo dobrze, natomiast trudno jest przeprowadzić technicznie z dobrym wynikiem analogiczną przemianę siarczanu potasowego w mrówczan potasowy. Dzieje się to z dwóch przyczyn.

Gdy w wodnym roztworze reagują równoważne ilości mrówczanu wapniowego i siarczanu potasowego, wówczas przy wszystkich stężeniach, stosowanych w technice, powstaje trudnorozpuszczalna sól podwójna — syngenit $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, powodująca duże straty drogiego siarczanu potasowego. Z drugiej strony roztwory mrówczanu potasowego, otrzymane w ten

sposób, zawierają jeszcze duże ilości niezmienionego mrówczanu wapniowego i z tego powodu nie można ich stosować jako produkt wyjściowy do wytwarzania szczawianu.

Obecnie wykryto, że można uniknąć powyższych trudności, rozbijając proces wytwarzania mrówczanu potasowego na dwie fazy. Najpierw roztwór mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego traktuje się siarczanem potasowym, przyczem powstaje syngenit, a następnie oddziela się od roztworu mrówczanu potasowego syngenit i rozkłada go takimi ilościami roztworu mrówczanu wapniowego lub mieszanin, które go wytwarzają, i w obecności takiej ilości siarczanu potasowego, że po oddzieleniu

powstającego przytem siarczanu wapniowego otrzymuje się roztwór mrówczanu potasowego i mrówczanu wapniowego o składzie, odpowiadającym roztworowi wyjściowemu. Aby syngenit rozkładał się bez strat siarczanu potasowego, należy według wynalazku zachować określone najmniejsze rozcieńczenie roztworu. Okazało się, że stosunek ilości mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego w roztworze wyjściowym może być tem mniejszy, im większe jest rozcieńczenie, a więc każdemu stosunkowi molowemu $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ odpowiada najmniejsze rozcieńczenie, przy którym syngenit zostaje jeszcze rozłożony.

Proces przebiega według następującego schematu.

I. (Mrówczan wapniowy + mrówczan potasowy) w roztworze + siarczan potasowy = roztwór mrówczanu potasowego + syngenit.

II. Syngenit + roztwór mrówczanu wapniowego = (roztwór mrówczanu wapniowego + mrówczan potasowy) + gips.

Aby wynik był korzystny, wyjściowy roztwór mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego musi zawierać najwyżej 50% molowych mrówczanu wapniowego i co najmniej 50% molowych mrówczanu potasowego, aby stosunek molowy $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ wynosił od 0 do 0,5. Stosowane najmniejsze rozcieńczenie zależy od zastosowanego sto-

sunku molowego $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ i jest tem mniejsze, im bardziej stosunek $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ zbliża się do górnej wartości granicznej = 0,5. Najmniejsze rozcieńczenie zostaje określone nie tylko przez stosunek $\frac{Ca}{Ca + K_2}$, lecz zależy również od temperatury reakcji. Najmniejsze rozcieńczenia tworzą na wykresie krzywą, którą można określić doświadczalnie w odniesieniu do rozmaitych temperatur. Najmniejsze rozcieńczenie określa w zależności od stosunku $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ równanie

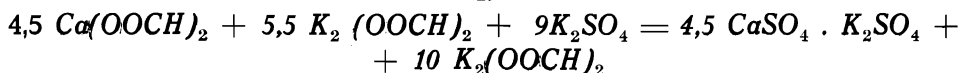
$$x = n \cdot \frac{Ca + K_2}{Ca}$$

w którym x oznacza niezbędną ilość wody w gramach na mol soli, a n — stałą, zależną od temperatury, którą określa się doświadczalnie w odniesieniu do każdej temperatury i która wynosi np. w 35° — 310, a w 60° — 220.

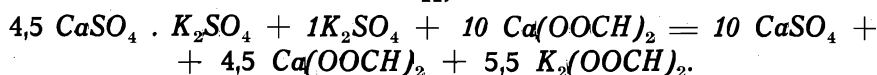
W myśl wynalazku na podstawie stwierdzonych danych można przeprowadzić omawiany proces przy każdym stosunku molowym $\frac{Ca}{Ca + K_2}$, leżącym między 0,0 i 0,5.

Gdy się stosuje roztwory, zawierające 45% molowych mrówczanu wapniowego i 55% molowych mrówczanu potasowego, wówczas proces przebiega według następujących równań:

I.



II.



Przykład I. Do roztworu, zawierającego w 600 litrach 58,5 kg mrówczanu wapniowego i 92,5 kg mrówczanu potasowego, dodaje się w temperaturze 60° 157 kg siarcza-

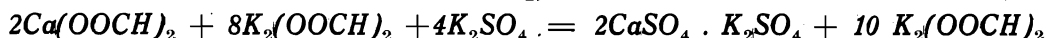
nu potasowego, stale mieszając. Po dokonanej przemianie produkt filtruje się, a syngenit rozkłada w temperaturze 60°, mieszając w roztworze, zawierającym w 600 li-

trach 130 kg mrówczanu wapniowego oraz 17 kg siarczanu potasowego. Oddzielony gips zawiera zaledwie ślady siarczanu potasowego.

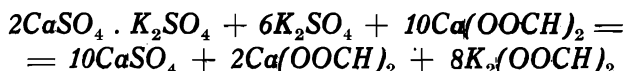
Dalsze badania dowiodły, że proces, odbywający się według wynalazku w dwóch fazach, można prowadzić, unikając praktycznie całkowicie strat soli potasowych, jeśli się stosuje roztwory wyjściowe, zawierające najwyżej 30% molowych mrówczanu wapniowego i co najmniej 70% molowych mrówczanu potasowego, tak iż molarowy stosunek $\frac{Ca}{Ca + K_2}$ w roztworze leży po-

między 0,0 i 0,3. Stosując wyjściowe roztwory o tak małej zawartości wapnia, należy pracować przy większych rozcieńczeniach, niż to wynikałoby z równania najmniejszych rozcieńczeń, jakie mają być zastosowane. Jednakże ten sposób jest korzystniejszy, ponieważ powstaje mniejsza ilość syngenitu, którą należy następnie rozłożyć, dzięki czemu straty soli potasowych są nadzwyczaj małe. Przy użyciu 20% molowych mrówczanu wapniowego i 80% mrówczanu potasowego reakcja przebiega według następujących równań:

I.



II.



Przykład II. Do roztworu, zawierającego w 1600 litrach 26 kg mrówczanu wapniowego i 135 kg mrówczanu potasowego, dodaje się, stale mieszając, w temperaturze 35° 70 kg stałego siarczanu potasowego. Po dokonaniu przemiany filtruje się, a syngenit rozkłada w temperaturze 35° w roztworze, który w 1500 litrach zawiera 130 kg mrówczanu wapniowego, stale mieszając po dodaniu 105 kg drobno sproszkowanego siarczanu potasowego. Oddzielony gips praktycznie nie zawiera soli potasowych.

Rozkład syngenitu można skutecznie nie gotowym mrówczanem wapniowym, lecz traktując pod zwiększonym ciśnieniem i w wyższej temperaturze w autoklawie mieszaninami, wytwarzającymi mrówczan wapniowy, to jest tlenkiem węgla i wapnem palonym.

Wytwarzanie roztworów mrówczanu potasowego o szczególnie małej zawartości soli wapniowych zachodzi szczególnie korzystnie, jeśli przy strącaniu syngenitu siarczanem potasowym z roztworów mrówcza-

nu wapniowego i mrówczanu potasowego stosuje się niewielki nadmiar siarczanu potasowego. Odbywa się to w ten sposób, że siarczan potasowy w ilości, niezbędnej do zregenerowania roztworu wyjściowego, dodaje się całkowicie lub częściowo już przy strącaniu syngenitu, a więc już w pierwszej fazie procesu. Wydziela się przytem syngenit, zawierający siarczan potasowy, który rozkłada się mrówczanem wapniowym, oraz roztwór mrówczanu potasowego, praktycznie niezawierający soli wapniowych, o niewielkiej zawartości siarczanu potasowego, który przy stężaniu roztworów mrówczanu potasowego wydziela się i może być odzyskany.

Przykład III. 1600 litrów roztworu, zawierającego 26 kg mrówczanu wapniowego i 135 kg mrówczanu potasowego, zadaje się w temperaturze 35°, stale mieszając, 170 kg siarczanu potasowego; powstaje przytem 170 kg syngenitu, zawierającego siarczan potasowy, który oddziela się od roztworu mrówczanu potasowego. Ten roz-

twór jest 12%-owy i zostaje przerobiony przez odparowanie na stały mrówczan potasowy. Pozostałość po odfiltrowaniu zadaje się 1500 litrami mleka wapiennego, zawierającego 3,5% CaO , a zawieszinę traktuje się w temperaturze około 170° i pod ogólnem ciśnieniem 15 atm. tlenkiem węgla. Otrzymuje się przytem z jednej strony anhydryt, a z drugiej ponownie roztwór, zawierający 26 kg mrówczanu wapniowego na 135 kg mrówczanu potasowego.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania mrówczanu potasowego z siarczanu potasowego przez działanie nań w obecności wody mrówczanem wapniowym lub wytwarzającą go mieszaniną, znamieny tem, że roztwór mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego traktuje się siarczanem potasowym, powstający przytem syngenit, po oddzieleniu od roztworu mrówczanu potasowego, rozkłada się takimi ilościami roztworu mrówczanu wapniowego lub wytwarzających go mieszanin i w obecności takiej ilości siarczanu potasu z jednoczesnem wydzieleniem siarczanu wapniowego, że po oddzieleniu siarczanu wapnia powstaje roztwór wyjściowy mrówczanu wapniowego i mrówczanu pota-

sowego, który ponownie skierowuje się do przeróbki, przyczem przy rozkładaniu syngenitu dobiera się takie rozcieńczenie roztworu, że nie przekracza ono pewnej najmniejszej wartości, określonej przez równanie $x = n \cdot \frac{\text{Ca} + \text{K}_2}{\text{Ca}}$, w którem stała n , określona doświadczalnie w odniesieniu do każdej temperatury, wynosi np. w 35° — 310, a w 60° — 220.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że stosuje się roztwór wyjściowy mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego, którego stosunek molowy $\frac{\text{Ca}}{\text{Ca} + \text{K}_2}$ jest mniejszy od 0,3.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że przy strącaniu syngenitu siarczanem potasowym z roztworu mrówczanu wapniowego i mrówczanu potasowego stosuje się nadmiar siarczanu potasowego, dodając odrazu przy wytrącaniu syngenitu siarczanu potasowego, niezbędnego do rozkładu syngenitu w drugiej fazie produkcji.

Rudolph Koepf & Co.
Chemische Fabrik A. G.
Zastępca: Inż. J. Wyganowski,
rzecznik patentowy.

